

(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102336927 B

(45) 授权公告日 2013. 01. 23

(21) 申请号 201110189975. X

C09C 1/28 (2006. 01)

(22) 申请日 2008. 04. 11

C09C 3/04 (2006. 01)

(30) 优先权数据

C09C 3/08 (2006. 01)

07007599. 9 2007. 04. 13 EP

C09C 3/12 (2006. 01)

(62) 分案原申请数据

C08L 23/00 (2006. 01)

200880018568. 9 2008. 04. 11

C08L 23/06 (2006. 01)

(73) 专利权人 OMYA 发展股份公司

C08L 23/12 (2006. 01)

地址 瑞士奥夫特林根

C08L 75/04 (2006. 01)

C08L 27/06 (2006. 01)

(72) 发明人 P·A·C·甘恩 M·布里

(56) 对比文件

R·布克哈尔特

WO 01/32787 A1, 2001. 05. 10, 权利要求

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

1-36, 实施例 1-2.

利商标事务所 11038

审查员 张爱欣

代理人 任永利

(51) Int. Cl.

C08K 9/04 (2006. 01)

C08K 3/26 (2006. 01)

C08K 3/34 (2006. 01)

C08K 9/06 (2006. 01)

C09C 1/02 (2006. 01)

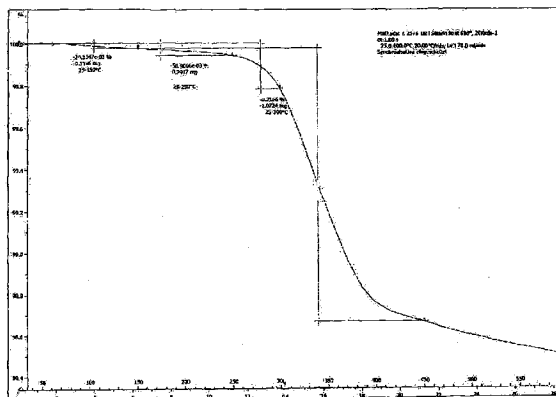
权利要求书 4 页 说明书 12 页 附图 2 页

(54) 发明名称

处理过的矿物填料产物的制备方法, 所得到的矿物填料产物及其用途

(57) 摘要

本发明涉及矿物填料处理方法领域。处理过的矿物填料产物的制备方法包括以下步骤:(a) 用至少一种 C₈~C₂₄ 脂族单羧酸的 II 族或 III 族盐处理至少一种干燥的矿物填料, 产生中间矿物填料产物; 随后 (b) 用至少一种 C₈~C₂₄ 脂族单羧酸处理步骤 (a) 的中间矿物填料产物, 产生处理过的矿物填料产物。特别是制备在塑料应用, 例如在聚丙烯 (PP)- 或聚乙烯 (PE) 基透气性涂膜或挤出涂膜应用, 中使用的处理过的矿物填料产物 (例如碳酸钙)。



1. 产物,其特征在于它通过包含以下步骤的方法获得:

(a)用至少一种 $C_8 \sim C_{24}$ 脂族单羧酸的 II 族或 III 族盐处理至少一种干燥的矿物填料,产生中间矿物填料产物,其中所述矿物填料是包含碳酸钙的矿物填料和 / 或片状矿物;随后

(b)用至少一种 $C_8 \sim C_{24}$ 脂族单羧酸处理步骤(a)的中间矿物填料产物,产生处理过的矿物填料产物,

且其具有小于 0.25 质量%的在 25°C 和 300°C 之间的全部挥发性物质。

2. 根据权利要求 1 的产物,其特征在于所述产物是处理过的矿物填料产物,该处理过的矿物填料产物的特征是在 25 和 300°C 之间的全部挥发性物质少于 0.23 质量%。

3. 根据权利要求 1 的产物,其特征在于所述包含碳酸钙的矿物填料是沉淀的碳酸钙,即霏石、球霏石和方解石矿物学晶形中的一种或多种,和 / 或天然研磨的碳酸钙,即大理石、石灰石或白垩和 / 或白云石中的一种或多种。

4. 根据权利要求 3 的产物,其特征在于所述包含碳酸钙的矿物填料是大理石和 / 或白云石。

5. 根据权利要求 1 的产物,其特征在于所述片状矿物是滑石。

6. 根据权利要求 1 ~ 5 的任意一项的产物,其特征在于向步骤(a)提供所述矿物填料之前,所述矿物填料被干法研磨过或湿法研磨过。

7. 根据权利要求 1 ~ 5 的任意一项的产物,其特征在于向步骤(a)提供所述矿物填料之前,所述矿物填料经历富集步骤。

8. 根据权利要求 1 ~ 5 的任意一项的产物,其特征在于向步骤(a)提供所述矿物填料之前,所述矿物填料经历分级步骤。

9. 根据权利要求 1 ~ 5 的任意一项的产物,其特征在于向步骤(a)提供的所述矿物填料的特征是 d_{50} 为 0.5 ~ 10 微米,所述 d_{50} 使用 Malvern MastersizerTMX 仪器测定,软件版本为 2.18 并且使用 OHD 表达和分析模式。

10. 根据权利要求 1 ~ 5 的任意一项的产物,其特征在于向步骤(a)提供的所述矿物填料的特征是 d_{50} 为 1.5 ~ 1.8 微米,所述 d_{50} 使用 Malvern MastersizerTMX 仪器测定,软件版本为 2.18 并且使用 OHD 表达和分析模式。

11. 根据权利要求 1 ~ 5 的任意一项的产物,其特征在于向步骤(a)提供的所述矿物填料的特征为 d_{98} 小于 25 微米,所述 d_{98} 根据使用 Malvern MastersizerTM X 仪器进行的测量而确定,软件版本为 2.18 并且使用 OHD 表达和分析模式。

12. 根据权利要求 1 ~ 5 的任意一项的产物,其特征在于向步骤(a)提供的所述矿物填料的特征是水的重量相对于所述矿物填料重量小于 0.2%。

13. 根据权利要求 1 ~ 5 的任意一项的产物,其特征在于向步骤(a)提供的所述矿物填料的特征是水的重量相对于所述矿物填料重量为 0.1% ~ 0.2%。

14. 根据权利要求 1 ~ 5 的任意一项的产物,其特征在于步骤(a)中使用的 $C_8 \sim C_{24}$ 脂族单羧酸的 II 族或 III 族盐选自钙盐、镁盐和铝盐,以及它们的混合物。

15. 根据权利要求 14 的产物,其特征在于步骤(a)中使用的 $C_8 \sim C_{24}$ 脂族单羧酸的 II 族或 III 族盐选自钙盐、镁盐和它们的混合物。

16. 根据权利要求 1 ~ 5 的任意一项的产物,其特征在于步骤(a)中使用的 $C_8 \sim C_{24}$ 脂族单羧酸的 II 族或 III 族盐是 $C_{12} \sim C_{18}$ 脂族羧酸的 II 族或 III 族盐。

17. 根据权利要求 1 ~ 5 的任意一项的产物,其特征在于步骤(a)中使用的 C₈ ~ C₂₄ 脂族单羧酸的 II 族或 III 族盐是 C₁₆ ~ C₁₈ 脂族羧酸的 II 族或 III 族盐。

18. 根据权利要求 1 ~ 5 的任意一项的产物,其特征在于步骤(a)中使用的 C₈ ~ C₂₄ 脂族单羧酸的 II 族或 III 族盐是饱和脂族羧酸盐。

19. 根据权利要求 1 ~ 5 的任意一项的产物,其特征在于步骤(a)中使用的 C₈ ~ C₂₄ 脂族单羧酸的 II 族或 III 族盐是直链脂族羧酸盐。

20. 根据权利要求 1 ~ 5 的任意一项的产物,其特征在于步骤(a)中使用的 C₈ ~ C₂₄ 脂族单羧酸的 II 族或 III 族盐是羟基化的脂族羧酸盐。

21. 根据权利要求 1 ~ 5 的任意一项的产物,其特征在于步骤(a)中使用的 C₈ ~ C₂₄ 脂族单羧酸的 II 族或 III 族盐是硬脂酸盐和 / 或棕榈酸盐和 / 或肉豆蔻酸盐和 / 或月桂酸盐。

22. 根据权利要求 1 ~ 5 的任意一项的产物,其特征在于步骤(a)中使用的 C₈ ~ C₂₄ 脂族单羧酸的 II 族或 III 族盐是硬脂酸盐和 / 或棕榈酸盐。

23. 根据权利要求 1 ~ 5 的任意一项的产物,其特征在于步骤(a)中使用的 C₈ ~ C₂₄ 脂族单羧酸的 II 族或 III 族盐以干粉形式使用。

24. 根据权利要求 23 的产物,其特征在于步骤(a)中使用的 C₈ ~ C₂₄ 脂族单羧酸的 II 族或 III 族盐的特征是根据用 20 微米 DI N 筛进行的筛分残渣测量的 d₉₈ 为 20 微米。

25. 根据权利要求 1 ~ 5 的任意一项的产物,其特征在于对步骤(a)中使用的 C₈ ~ C₂₄ 脂族单羧酸的 II 族或 III 族盐进行选择以使得其特征是在 180°C 下的粘度大于 100000mPas, 该粘度是在装配有 CP50-1 仪器的 PHYSICA MCR 300 中在剪切速率为 5s⁻¹ 以及扫描温度为 200 ~ 130°C 下测定的。

26. 根据权利要求 1 ~ 5 的任意一项的产物,其特征在于对步骤(a)中使用的 C₈ ~ C₂₄ 脂族单羧酸的 II 族或 III 族盐进行选择以使得其特征是在 180°C 下的粘度大于 1000000mPas, 该粘度是在装配有 CP50-1 仪器的 PHYSICA MCR 300 中在剪切速率为 5s⁻¹ 以及扫描温度为 200 ~ 130°C 下测定的。

27. 根据权利要求 1 ~ 5 的任意一项的产物,其特征在于步骤(a)中使用的 C₈ ~ C₂₄ 脂族单羧酸的 II 族或 III 族盐的 C₈ ~ C₂₄ 脂族单羧酸与步骤(b)中使用的 C₈ ~ C₂₄ 脂族羧酸不是相同的。

28. 根据权利要求 1 ~ 5 的任意一项的产物,其特征在于步骤(b)中使用的 C₈ ~ C₂₄ 脂族羧酸是 C₁₂ ~ C₁₈ 脂族羧酸。

29. 根据权利要求 1 ~ 5 的任意一项的产物,其特征在于步骤(b)中使用的 C₈ ~ C₂₄ 脂族羧酸是 C₁₆ ~ C₁₈ 脂族羧酸。

30. 根据权利要求 1 ~ 5 的任意一项的产物,其特征在于步骤(b)中使用的 C₈ ~ C₂₄ 脂族羧酸是饱和的。

31. 根据权利要求 1 ~ 5 的任意一项的产物,其特征在于步骤(b)中使用的 C₈ ~ C₂₄ 脂族羧酸是直链脂族羧酸。

32. 根据权利要求 1 ~ 5 的任意一项的产物,其特征在于步骤(b)中使用的 C₈ ~ C₂₄ 脂族羧酸是羟基化的脂族羧酸。

33. 根据权利要求 1 ~ 5 的任意一项的产物,其特征在于步骤(b)中使用的 C₈ ~ C₂₄ 脂族羧酸是硬脂酸和 / 或棕榈酸和 / 或肉豆蔻酸和 / 或月桂酸或它们的混合物。

34. 根据权利要求 1 ~ 5 的任意一项的产物,其特征在于步骤(b)中使用的 $C_8 \sim C_{24}$ 脂族羧酸是硬脂酸和 / 或棕榈酸。

35. 根据权利要求 1 ~ 5 的任意一项的产物,其特征在于步骤(b)中使用的 $C_8 \sim C_{24}$ 脂族羧酸以熔体的形式使用。

36. 根据权利要求 1 ~ 5 的任意一项的产物,其特征在于在本发明的产物过程中加入的全部脂族羧酸和脂族羧酸盐为 $0.2 \sim 8\text{mg}$ 全部的脂族羧酸和脂族羧酸盐 / m^2 矿物填料。

37. 根据权利要求 1 ~ 5 的任意一项的产物,其特征在于在本发明的产物过程中加入的全部脂族羧酸和脂族羧酸盐为 $0.6 \sim 5\text{mg}$ 全部的脂族羧酸和脂族羧酸盐 / m^2 矿物填料。

38. 根据权利要求 1 ~ 5 的任意一项的产物,其特征在于在本发明的产物过程中加入的全部脂族羧酸和脂族羧酸盐为 $3 \sim 4\text{mg}$ 全部的脂族羧酸和脂族羧酸盐 / m^2 矿物填料。

39. 根据权利要求 1 ~ 5 的任意一项的产物,其特征在于对步骤(a)中使用的脂族羧酸盐和步骤(b)中使用的脂族羧酸进行选择以使得它们等价的孤立的混合物的特征是在 180°C 下的粘度在 5 和 60000mPas 之间,该粘度在装配有 CP50-1 仪器的 PHYSICA MCR 300 中 在剪切速率为 5s^{-1} 以及扫描温度为 $200 \sim 130^\circ\text{C}$ 下测定。

40. 根据权利要求 39 的产物,其特征在于步骤(a)中使用的脂族羧酸盐是脂肪酸镁盐。

41. 根据权利要求 1 ~ 5 的任意一项的产物,其特征在于对步骤(a)中使用的脂族羧酸盐和步骤(b)中使用的脂族羧酸进行选择以使得它们等价的孤立的混合物的特征是在 180°C 下的粘度在 5 和 400mPas 之间,该粘度在装配有 CP50-1 仪器的 PHYSICA MCR 300 中 在剪切速率为 5s^{-1} 以及扫描温度为 $200 \sim 130^\circ\text{C}$ 下测定。

42. 根据权利要求 1 ~ 5 的任意一项的产物,其特征在于步骤(b)中使用的脂族羧酸是 1 : 1 的硬脂酸 : 棕榈酸混合物,以及步骤(a)中使用的脂族羧酸盐是硬脂酸镁或硬脂酸钙。

43. 根据权利要求 1 ~ 5 的任意一项的产物,其特征在于在步骤(b)中使用基于所述干燥矿物填料重量的 0.4 重量%的脂族羧酸,和在步骤(a)中使用基于所述干燥矿物填料重量的 0.8、0.6、1.0 或 1.2 重量%的脂族羧酸的 II 族或 III 族盐。

44. 根据权利要求 43 的产物,其特征在于在步骤(b)中脂族羧酸占所述干燥矿物填料重量的 0.4 重量%,和在步骤(a)中脂族羧酸的 II 族或 III 族盐占所述干燥矿物填料重量的 0.8 重量%。

45. 根据权利要求 1 ~ 5 的任意一项的产物,其特征在于脂族羧酸 : 脂族羧酸的 II 族或 III 族盐的重量比为 1 : 1 ~ 10 : 1。

46. 根据权利要求 1 ~ 5 的任意一项的产物,其特征在于使用硅氧烷作为额外的处理剂。

47. 根据权利要求 46 的产物,其特征在于所述额外的处理剂聚二甲基硅氧烷。

48. 根据权利要求 46 的产物,其特征在于所述硅氧烷剂量为 $200 \sim 1000\text{ppm}$ 。

49. 根据权利要求 46 的产物,其特征在于所述硅氧烷剂量为 $400 \sim 600\text{ppm}$ 。

50. 根据权利要求 46 的产物,其特征在于所述硅氧烷剂量为 500ppm 。

51. 根据权利要求 46 的产物,其特征在于在步骤(b)之后的过程中加入所述硅氧烷。

52. 根据权利要求 1 的产物在与塑料材料一起进行混合和 / 或挤出和 / 或复配和 / 或吹塑中的用途。

53. 根据权利要求 52 的用途,其中所述塑料材料选自聚烯烃或热塑性塑料。

54. 根据权利要求 52 的用途,其中塑料材料选自聚乙烯、聚丙烯、聚氨酯和聚氯乙烯。
55. 根据权利要求 1 的产物在生成 PP- 或 PE- 基透气性涂膜或挤出涂膜中的用途。
56. 膜,即拉伸 / 定向膜,其特征在于它们包含权利要求 1 的产物。
57. 膜,即透气性膜,或挤出涂膜,其特征在于它们包含权利要求 1 的产物。

处理过的矿物填料产物的制备方法, 所得到的矿物填料产物及其用途

[0001] 本发明涉及矿物填料处理方法领域, 特别是制备在塑料应用中、尤其是在聚丙烯 (PP)- 或聚乙烯 (PE)- 基透气性或挤出涂膜应用中使用的处理过的矿物填料产物。

[0002] 本发明的目的是制备处理过的矿物填料产物的方法, 其特征在于所述方法包括以下步骤:

[0003] (a) 用至少一种 $C_8 \sim C_{24}$ 脂族单羧酸的 II 族或 III 族盐处理至少一种干燥的矿物填料, 产生中间矿物填料产物; 随后

[0004] (b) 用至少一种 $C_8 \sim C_{24}$ 脂族单羧酸处理步骤 (a) 的中间矿物填料产物, 产生处理过的矿物填料产物。

[0005] 本发明的另一个目的是通过本发明的方法获得的产物。

[0006] 本发明的又一个目的是通过本发明的方法获得的产物在塑料应用、特别是在聚乙烯 (PE)、聚丙烯 (PP)、聚氨酯 (PU) 和聚氯乙烯 (PVC) 应用、并且更特别地在 PP- 或 PE- 基透气性或挤出涂膜应用中的应用。

[0007] 矿物填料, 例如碳酸钙, 常常用作聚合物产物中的颗粒填料。

[0008] 在此类矿物填料的应用过程中和 / 或在包含此类矿物填料的产物的加工中达到的温度下散发出的与矿物填料相伴的挥发性物质的存在可能导致最终的包含矿物的聚合物产物的质量下降。特别在制备包含矿物填料并且更特别在包含碳酸钙的 PP- 或 PE- 基透气性或挤出涂膜中遇到这一问题。

[0009] 此外, 挥发性物质导致此类膜的拉伸强度和撕裂强度减小, 并且损害可见的外观, 特别是可见的均匀性。

[0010] 在复配步骤过程中, 挥发性物质会使填充有矿物的聚合物熔体产生过多的泡沫, 在真空提取中导致不想要的产物的积累, 并且因此迫使产率降低。

[0011] 此类挥发性物质可以是, 例如:

[0012] - 与所述矿物填料固有地相伴的 (“固有的挥发性物质”), 并且尤其是相伴的水, 和 / 或

[0013] - 在处理所述矿物填料过程中引入的 (“加入的挥发性物质”), 例如使所述矿物填料在塑料介质中更易分散而引入的, 和 / 或

[0014] - 通过固有的有机物质和 / 或加入的有机物质与矿物填料的反应产生的, 此类反应尤其可以被在引入和 / 或处理包含所述处理过的矿物填料的聚合材料过程中 (例如在挤出或复配过程中) 所达到的温度引发或强化; 和 / 或

[0015] - 通过固有的有机物质和 / 或加入的有机物质的降解 (生成 CO_2 、水和这些有机物质的可能的低分子量片段) 产生的; 此类降解尤其被在引入和 / 或处理包含所述处理过的矿物填料的聚合材料过程中 (例如在挤出或复配过程中) 所达到的温度引发或强化。

[0016] 所有挥发性物质相对于矿物填料样品质量的质量分率 - 包括根据下文描述的热重分析检测出的由普通矿物填料制备步骤 (包括带或不带研磨助剂的研磨、有或没有浮选剂或其它助剂的富集) 所引入的挥发性物质, 以及上文未明确列出的其它预处理试剂, 在

整个本说明书和权利要求中称作“全部挥发性物质”。

[0017] 为了本申请的目的,与矿物填料相伴并且在给定的温度范围内散发出的全部挥发性物质根据在由热重 (TGA) 曲线上示出的该温度范围内的所述矿物填料样品的质量损失百分率进行表征,此类热重 (TGA) 曲线的制备是技术人员熟知的技术。

[0018] 该分析方法提供高精度的质量损失信息,并且是公知知识;例如,在“Principles of Instrumental analysis”,第五版, Skoog, Holler, Nieman, 1998 年 (1992 年第一版), 第 31 章 798 ~ 800 页,以及在很多其它普遍知道的文献工作中描述了这种方法。

[0019] 熟练的技术人员能够通过非常简单的常规检测,也就是通过使用 Mettler Toledo TGA 851 进行热重分析 (TGA),确定所述“全部挥发性物质”,其中所述热重分析基于 500+/-50mg 的样品以及扫描温度为 25 ~ 300°C,以 20°C / 分钟的速率在空气流量为 70ml/分钟下进行。

[0020] 之后使用 Star[®] SW9.01 软件确定在如此获得 TGA 曲线上在给定的温度内对应于全部挥发性物质的质量损失百分率。使用该软件,首先使所述曲线相对于原始样品重量归一化以获得相对于原始样品的质量损失百分率值。之后,选择温度范围为 25 ~ 300°C,选择步骤水平 (德文为:“Stufe horizontal”) 选项以获得所选择的温度范围内的质量损失百分率。

[0021] 下文描述的图 1 和图 2 是它们的说明。

[0022] 减少与矿物填料相伴的全部挥发性物质的一种明显的方法是减少导致产生增加的挥发性物质的添加剂的量。然而,像在塑料应用中使用矿物填料时的情况,常常需要最少量的添加剂以确保其它功能。在透气性膜应用的情况下,已知引入添加剂来提供具有疏水涂层的矿物填料,并且改进矿物填料在所述膜前体物料中的分散性以及可能改进该膜前体物料的加工性能和 / 或最终应用产品的性能。减少此类添加剂的量将不可接受地损害得到的膜的质量。

[0023] 在技术人员对该问题的反响中,他们知道描述向矿物填料中简单添加脂族羧酸的文献,申请人吃惊地发现根据本发明的方法处理过的矿物填料向技术人员提供了相对于现有技术给出的方案降低给定量的处理剂散发出的挥发性物质的量的可能性。

[0024] 当现有技术提到包含脂族羧酸 (它在某些情况下还普遍被称作脂肪酸) 和脂族羧酸盐的矿物填料处理时,不但未能识别出由确认明确的方法步骤顺序提供的优势,而且实际上是指导技术人员远离本发明的技术。

[0025] 这方面, W000/20336 涉及超细天然碳酸钙,它可以被一种或几种脂肪酸或一种或几种盐或它们的混合物处理,并且它可以用作聚合物组合物的流变调节剂。该文献既没有公开也没有提出特征在于其向矿物填料中添加脂族羧酸盐和脂族羧酸的明确顺序的本发明的有利方法。

[0026] 类似地, US4407986 叙述了用分散剂 (包括高级脂肪酸及它们的金属盐) 进行表面处理过的沉淀的碳酸钙,但是未能提供与必须并且有利地将脂族羧酸和脂族羧酸盐按照本发明给出的顺序加入到矿物填料中这一方法有关的任何信息。实际上,高级脂肪酸和高级脂肪酸的金属盐的特定组合甚至没有被举例说明。

[0027] US5135967 中的实施例 7 公开了 12- 羟基硬脂酸铵盐与硬脂酸和矿物填料组合的混合物。而且,没有叙述明确的添加剂添加顺序。

[0028] WO 03/082966 涉及可交联的和 / 或交联的纳米填料组合物,在某些实施方案中当涂敷时,可将其涂敷上硬脂酸、硬脂酸盐、硅烷、硅氧烷和 / 或钛酸酯。而且,没有提供关于优选并且有必要按给定顺序将脂族羧酸和脂族羧酸盐加入到矿物填料中的信息。

[0029] US2002/0102404 描述了在其表面涂敷了饱和和不饱和脂族羧酸及其盐与有机物例如邻苯二甲酸酯的碳酸钙颗粒。该文献既没有做出关于本申请的创新性方法的任何建议,事实上也没有建议技术人员先混合任何处理剂再将它们加入到碳酸钙中。

[0030] W092/02587 的权利要求 11 指出了至少一种高分子量不饱和脂肪酸或至少一种高分子量不饱和脂肪酸与至少一种高分子量不饱和酸的组合物的皂化的钠盐的溶液可以加入到沉淀的碳酸钙的预热的浆料中,以便在进行其它加工步骤之前最终产生涂敷在碳酸钙上的合意水平的脂肪酸。

[0031] JP54162746 的摘要公开了包含一定相对量的刚性氯乙烯树脂、脂肪酸处理过的胶体碳酸钙和硬脂酸钡的组合物。虽然没有提供关于该组合物的各种组分的添加顺序的明确信息,但是该文献仍然建议技术人员碳酸钙在遇到硬脂酸钡之前首先用脂肪酸进行处理,这与本发明的原理完全相反。

[0032] WO 01/32787 描述了颗粒状碱土金属碳酸盐物料产物,在其颗粒上具有疏水性物质的涂层,其中所述疏水性物质包含由 (a) 和 (b) 形成的组合物,其中 (a) 为包含所述碱土金属碳酸盐和至少一种给定的脂族羧酸的反应产物的第一组分,和 (b) 为具有比第一组分高很多的碳酸盐释放温度的第二组分,其包括分子式为 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_m\text{COOR}$ 的化合物,选项中, R 是 II 族金属基团;此外指出了关于第一组分和第二组分的量的进一步限制。该专利申请集中在并且例证了同时添加第一组分和第二组分。该文献没有描述也没有建议根据本发明的方法,并且特别地,该文献没有描述或建议先向矿物填料中加入脂族羧酸盐再添加脂族羧酸以产生处理过的矿物填料产物。恰恰相反,WO 01/32787 强调了获得碱土金属碳酸盐和脂族羧酸的反应产物的重要性,这指导着技术人员远离在加入该脂族羧酸之前向所述碳酸钙中加入任何处理剂。

[0033] 结论是,技术人员不能从现有技术中得到甚至不能以不明确的方式得到,表明本发明的特别的方法的指导性方法或方向,本发明的方法能够减少处理过的矿物填料产物中的全部挥发性物质。

[0034] 其它现有技术,即 WO 99/61521 和 WO 2005/075353,它们建议只减少固有的水并且收集起始矿物填料中的水分,完全忽略了降低除水以外的构成全部挥发性物质的其它挥发性物质这一点,并且该全部挥发性物质的减少是有用的参数,并且实际上,是需要的唯一一个参数。该现有技术还完全忽略了本发明的处理剂的特殊添加顺序这一点,该特殊添加顺序能够限制通过 TGA 测定的全部挥发性物质。

[0035] 申请人吃惊地发现,通过 TGA 测定的全部挥发性物质可以通过处理过的矿物填料产物的制备方法来减少,其特征在于所述方法包括以下步骤:

[0036] (a) 用至少一种 $\text{C}_8 \sim \text{C}_{24}$ 脂族单羧酸的 II 族或 III 族盐处理至少一种干燥的矿物填料,产生中间矿物填料产物;随后

[0037] (b) 用至少一种 $\text{C}_8 \sim \text{C}_{24}$ 脂族单羧酸处理步骤 (a) 的中间矿物填料产物,产生处理过的矿物填料产物。

[0038] 术语“X 族”表示落在门捷列夫周期表的 X 列的主族元素。II 族和 III 族也称作

II A 族和 III A 族。此外, II 族元素也称作碱土元素。

[0039] 根据本发明的方法尤其提供了处理过的矿物填料产物, 该处理过的矿物填料产物的特征是根据上文描述的 TGA 方法测定的全部挥发性物质的含量小于 0.25 质量%, 并且优选小于 0.23 质量%。

[0040] 矿物填料

[0041] 根据本发明的方法中使用的矿物填料尤其是包含碳酸钙的矿物填料(例如沉淀的碳酸钙(PCC), 即霰石、球霰石和方解石矿物学晶形中的一种或多种, 和/或天然研磨的碳酸钙(NGCC), 即大理石、石灰石或白垩和/或白云石中的一种或多种)和/或片状矿物(其特征为根据扫描电子显微镜(SEM)图像进行的测量确定的长/宽或长/高之比至少为 2), 例如滑石。

[0042] 此类矿物填料是普通技术人员熟知的, 特别是它们在塑料制剂, 例如在膜或膜前体中, 特别是透气性或挤出涂膜中的用途, 因此除了由于本发明详细的和原始特征的完整性和清楚性需要这样的描述时之外, 没有必要详细、完整的描述它们。

[0043] 优选地, 在随后的矿物填料在透气性或挤出涂膜中的应用的情况下, 优选这种矿物填料是碳酸钙和/或白云石, 并更优选是大理石和/或白云石。

[0044] 所述矿物填料可以进行干磨或湿磨, 并且在引入到根据本发明有或没有研磨助剂的方法之前被干燥。常规研磨助剂, 例如用于干磨的二醇和用于湿磨的聚丙烯酸酯, 是技术人员熟知的。

[0045] 替代地或额外地, 这种矿物填料还可以经受富集步骤以提高这种矿物填料的纯度。此类富集包括浮选和/或磁力分离。

[0046] 替代地或额外地, 这种矿物填料在处理之前还可以经受分级步骤以获得以特定的颗粒尺寸分布为特征的矿物填料。典型的分级步骤使用分级技术在旋风的作用下分开颗粒。

[0047] 优选地, 所述矿物填料特征是 d_{50} 为 0.5 ~ 10 微米, 并且更优选特征是 d_{50} 为 1.5 ~ 1.8 微米, d_{50} 使用 Malvern Mastersizer™ X 仪器(软件版本 2.18, 使用 OHD 表达和分析模型)测量, 鉴于随后在透气性或挤出涂膜中的应用, 尤其优选后面的 d_{50} 范围。

[0048] 替代地或额外地, 使用特征为 d_{98} 小于 25 微米的矿物填料是有益的, d_{98} 根据用 Malvern Mastersizer™ X 仪器(软件版本 2.18, 使用 OHD 表达和分析模型)进行的测量来确定。

[0049] 本申请全篇中, d_x 的值代表一种直径, 相对于该直径有 x 重量%的颗粒具有小于 d_x 的直径, 并且根据使用 Malvern Mastersizer™ X 仪器(软件版本 2.18, 使用 OHD 表达和分析模型)进行的直径测量来确定。

[0050] 为本发明的方法提供的矿物填料是干燥的。为了本发明的目的, 干燥的矿物填料特征在于水重量相对于所述矿物填料重量小于 0.2%。优选地, 该矿物填料特征在于水的重量相对于所述矿物填料的重量为 0.1 ~ 0.2%。全部水的百分比的测量使用库仑法卡尔菲体测量法进行, 其中, 将所述矿物填料加热至 220°C, 在库仑法卡尔菲体装置中测定使用氮气物流(100ml/分钟)隔离的释放的蒸气中的水含量。

[0051] 步骤 (a)

[0052] 步骤 (a) 使用至少一种 $C_8 \sim C_{24}$ 脂族羧酸的 II 族或 III 族盐; 可以理解, 步骤 (a)

不使用任何 $C_8 \sim C_{24}$ 脂族羧酸, 尽管技术人员意识到可以天然存在痕量的这种酸。该痕量酸不影响本发明的方法。

[0053] 在根据本发明的方法的一个实施方案中, 步骤 (a) 中使用的 $C_8 \sim C_{24}$ 脂族单羧酸的 II 族或 III 族盐选自钙盐、镁盐和铝盐, 以及它们的混合物。

[0054] 在根据本发明的方法更优选的实施方案中, 步骤 (a) 中使用的 $C_8 \sim C_{24}$ 脂族单羧酸的 II 族或 III 族盐选自钙盐、镁盐和它们的混合物。

[0055] 此外, 本发明的步骤 (a) 优选使用至少一种 $C_{12} \sim C_{18}$ 并且优选 $C_{16} \sim C_{18}$ 脂族羧酸的 II 族或 III 族盐。 C_x 脂族羧酸的 II 族或 III 族盐的名称中的 X 值旨在代表形成这种脂族羧酸的 II 族或 III 族盐的碳原子数。

[0056] 在根据本发明的方法的一个实施方案中, 步骤 (a) 的脂族羧酸的 II 族或 III 族盐是饱和脂族羧酸盐。术语“饱和”意思是碘值小于 $1gI_2/100g$ 样品。该碘值的测定是技术人员熟知的, 即用硫代硫酸钠返滴过量的碘溶液测加成到 $100g$ 样品中的碘。

[0057] 在根据本发明的方法的另一个实施方案中, 步骤 (a) 的脂族羧酸的 II 族或 III 族盐是直链脂族羧酸盐。

[0058] 在根据本发明的方法的另一个实施方案中, 步骤 (a) 的脂族羧酸的 II 族或 III 族盐是羟基化的脂族羧酸盐。

[0059] 在根据本发明的方法的优选的实施方案中, 步骤 (a) 的脂族羧酸的 II 族或 III 族盐是硬脂酸盐和 / 或棕榈酸盐和 / 或肉豆蔻酸盐和 / 或月桂酸盐。最优选在根据本发明的方法中使用这些硬脂酸盐和 / 或棕榈酸盐。

[0060] 能够理解, 在整个说明书和权利要求中, 步骤 (b) 的脂族羧酸和 / 或步骤 (a) 的脂族羧酸的 II 族或 III 族盐可以以干燥的形式或以流体 (例如熔体) 的形式在本发明的方法中使用。

[0061] 在根据本发明的方法的优选实施方案中, 步骤 (a) 中使用的脂族羧酸的 II 族或 III 族盐以干粉形式使用。

[0062] 在步骤 (a) 的脂族羧酸的 II 族或 III 族盐为干粉形式的特定情况下, 优选这种盐的特征是根据 20 微米 DIN 筛进行的筛分残渣测定的 d_{98} 为 20 微米。

[0063] 在根据本发明的方法的优选实施方案中, 对步骤 (a) 中使用的脂族羧酸的 II 族或 III 族盐进行选择以使得其特征是在 $180^\circ C$ 下的粘度大于 $100000mPas$, 并且优选大于 $1000000mPas$, 该粘度是在装配有 CP50-1 仪器的 PHYSICA MCR 300 中在剪切速率为 $5s^{-1}$ 以及扫描温度为 $200 \sim 130^\circ C$ 下测定的。

[0064] 步骤 (b)

[0065] 值得注意的是, 步骤 (b) 的脂族羧酸和步骤 (a) 的成盐的脂族羧酸的脂族羧酸没必要一样。技术人员可以很容易地预想多种组合。

[0066] 至于本发明的步骤 (b), 该步骤优选使用 $C_{12} \sim C_{18}$ 并且优选 $C_{16} \sim C_{18}$ 脂族羧酸。名称 C_x 脂族羧酸中的 X 值旨在代表形成所述脂族羧酸的碳原子数。

[0067] 在根据本发明的方法的一个实施方案中, 步骤 (b) 的脂族羧酸是饱和的。

[0068] 在根据本发明的方法的另一个实施方案中, 步骤 (b) 的脂族羧酸是直链脂族羧酸。

[0069] 在根据本发明的方法的另一个实施方案中, 步骤 (b) 中使用的脂族羧酸是羟基化

的脂族羧酸。

[0070] 在根据本发明的方法的优选实施方案中,步骤(b)中使用的脂族羧酸是硬脂酸和/或棕榈酸和/或肉豆蔻酸和/或月桂酸或它们的混合物。最优选在根据本发明的方法中使用硬脂酸和/或棕榈酸。

[0071] 在根据本发明的方法的优选实施方案中,步骤(b)中使用的脂族羧酸在步骤(b)中以熔体的形式使用。

[0072] 全部处理剂

[0073] 有益的是,对所提供的矿物填料进行充分的表面处理以使得所述矿物填料容易分散在聚烯烃中。

[0074] 在本发明的方法过程中加入的全部脂族羧酸和脂族羧酸盐的适当范围为 0.2 ~ 8, 优选 0.6 ~ 5, 并且最优选 3 ~ 4mg 全部的脂族羧酸和脂族羧酸盐 / m² 矿物填料。

[0075] 注意在本申请通篇中,给定量的矿物填料的表面积 (m²) 基于使用 BET 法进行的测量而确定,其中所述 BET 法是技术人员熟知的 (ISO9277)。

[0076] 在根据本发明的方法优选的实施方案中,对步骤(a)中使用的脂族羧酸盐和步骤(b)中使用的脂族羧酸进行选择以使得它们等价的孤立的混合物的特征是在 180°C 下的粘度在 5 和 400mPas 之间,该粘度在装配有 CP50-1 仪器的 PHYSICA MCR 300 中在剪切速率为 5s⁻¹ 以及扫描温度为 200 ~ 130°C 下测定。可以理解,该等价的孤立的混合物并不在本发明的方法中直接使用;该等价的孤立的混合物的这种特征仅用于帮助技术人员选择在步骤(a)中使用的适当的脂族羧酸盐和在步骤(b)中使用的脂族羧酸。

[0077] 在根据本发明的方法的特别的实施方案中,步骤(b)中使用的脂族羧酸是 1 : 1 的硬脂酸 : 棕榈酸混合物,以及步骤(a)中使用的脂族羧酸是硬脂酸镁或硬脂酸钙。

[0078] 可能特别有利的是在步骤(b)中使用基于所述矿物填料重量的 0.4 重量%的脂族羧酸,和在步骤(a)中使用基于所述矿物填料重量的 0.8、0.6、1.0 或 1.2 重量%的脂族羧酸的 II 族或 III 族盐。

[0079] 最优选在步骤(b)中脂族羧酸占所述矿物填料重量的 0.4 重量%,和在步骤(a)中脂族羧酸的 II 族或 III 族盐占所述矿物填料重量的 0.8 重量%。

[0080] 或者,有益的是,进行根据本发明的方法以使得脂族羧酸 : 脂族羧酸的 II 族或 III 族盐的重量比为 1 : 1 ~ 10 : 1, 并且优选 1 : 2。

[0081] 额外的处理剂

[0082] 使用既不与 C₈ ~ C₂₄ 脂族羧酸对应也不与 C₈ ~ C₂₄ 脂族羧酸的 II 族或 III 族盐对应的额外的处理剂可能是额外有利的。使用的这种额外的处理剂的本发明的方法优选的但非限制性的实例是使用硅氧烷,并且优选聚二甲基硅氧烷 (PDMS)。已知此类硅氧烷改进塑料材料的加工性能,尤其在挤出步骤过程中。

[0083] 在根据本发明的方法的步骤(a)和步骤(b)中加入的添加剂之外还使用此类硅氧烷的情况下,这种硅氧烷剂量在 200 ~ 1000ppm, 优选在 400 ~ 600ppm, 并且最优选在 500ppm 可能是有利的。

[0084] 在根据本发明的方法的步骤(a)和步骤(b)中加入的添加剂之外还使用此类硅氧烷的情况下,可以有利地在步骤(b)之后的过程中加入这种硅氧烷。

[0085] 该方法的产物

[0086] 本发明还涉及通过本发明的方法获得的处理过的矿物填料产物。

[0087] 使用根据本发明的方法尤其导致处理过的矿物填料的特征是全部挥发性物质含量小于 0.25 质量%，并且优选小于 0.23 质量%，其中所述挥发性物质含量根据上文描述的 TGA 法测量，即在 25 和 300°C 之间测量。

[0088] 尤其能通过使用以下步骤获得此类全部挥发性物质的含量：

[0089] - 在根据本发明的方法的步骤 (a) 中，对脂族羧酸盐进行选择以使得特征是隔离的等价物在 180°C 下的粘度大于 100000mPas，并且优选大于 1000000mPas，该粘度在装配有 CP50-1 仪器的 PHYSICA MCR300 中在剪切速率为 5s^{-1} 以及扫描温度为 200 ~ 130°C 下测量。

[0090] - 在根据本发明的方法的步骤 (a) 和步骤 (b) 中，对步骤 (b) 中使用的脂族羧酸和步骤 (a) 中使用的脂族羧酸盐进行选择以使得它们的等价的孤立的混合物的特征是在 180°C 下的粘度在 5 和 400mPas 之间，该粘度在装配有 CP50-1 仪器的 PHYSICA MCR300 中在剪切速率为 5s^{-1} 以及扫描温度为 200 ~ 130°C 下测量。

[0091] 最终产物的应用

[0092] 通过本发明方法获得的处理过的矿物填料产物在与塑料材料即聚烯烃或热塑性塑料例如聚乙烯 (PE)、聚丙烯 (PP)、聚氨酯 (PU) 和聚氯乙烯 (PVC) 一起进行混合 / 挤出 / 复配 / 模塑中得到了应用，以便例如通过挤出 / 复配生产加工制品，例如膜，例如拉伸膜或定向膜，并且尤其是例如通过吹塑法生产例如 PP- 或 PE- 基透气性涂膜或挤出涂膜。

[0093] 因此获得的包含根据本发明的方法获得的处理过的矿物填料的膜，即拉伸膜 / 定向膜，例如尤其是透气性膜，或通过挤出 / 复配或模塑或吹塑法获得的产物，例如尤其是挤出涂膜，也是本发明的目的。

实施例

[0094] 所有颗粒尺寸测量使用 Malvern Mastersizer™ X 仪器（软件版本 2.18 并且使用 OHD 表达和分析模式）进行。

[0095] 在剪切速率为 5s^{-1} 并且装配有 CP50-1 的 Physica MCR 300 仪器进行粘度测量。

[0096] 全部挥发性物质（散发出的挥发性物质相对于样品质量的百分比）基于使用的 Mettler Toledo TGA 851 仪器获得的曲线确定，采用 500+/-50mg 样品，扫描温度为 25 ~ 300°C，在 20°C / 分钟的速率下在 70ml / 分钟空气流量下进行。

[0097] 之后使用 Star° SW 9.01 软件测定在如此获得的 TGA 曲线上在给定温度下的质量损失百分数，对应于全部挥发性物质。使用该软件，首先将该曲线相对于原始样品重量进行归一化以获得相对于原始样品的质量损失百分数的值。之后，选择 25 ~ 300°C 的温度范围，并且选择步骤水平（德文为：“Stufe horizontal”）选项以获得选定的温度范围内的质量损失百分数。

[0098] 通过形成获得的最终矿物产物样品在乙醇中的浆料，以及之后使用获得自 Fluka 公司的 0.1mol 的 KOH 的甲醇溶液进行剩余游离酸基团摩尔数的电位滴定，来确定本实施例中使用的脂族羧酸的酸基团转化比例。所述转化比例被评价为转化的脂族羧酸（换句话说，没有作为游离酸被检测出来的）相对于所述处理过程中加入的脂族羧酸总量的重量百分数。

[0099] 实施例 1- 对比例

[0100] 来自意大利 Carrara 的旋风分级的 500g 大理石（该大理石使用二醇基干研磨助剂干法进行过干磨并且其特征为 d_{50} 为约 1.7 微米）加入到 MTI 混合器中并在在 500rpm 下开始混合。之后，向所述混合器中加入室温下的干燥的硬脂酸粉末和干燥的棕榈酸粉末的 1 : 1 混合物，加入的量使得获得表 1 中指明的基于大理石重量的重量百分数，并将混合器内容物加热至 130℃。在 130℃ 在 500rpm 的搅拌速率下混合所述混合器中的组分 10 分钟。

[0101] 之后用 TGA 分析如此获得的产物以确定全部挥发性物质。表 1 中示出结果。

[0102] 测出在所述方法中引入的原始硬脂酸的转化比例为 75%。

[0103] 实施例 2- 对比例

[0104] 来自意大利 Carrara 的旋风分级的 500g 大理石（该大理石使用二醇基干研磨助剂干磨过并且其特征为 d_{50} 为约 1.7 微米）加入到 MTI 混合器中并在 500rpm 下开始混合。之后，向所述混合器中加入室温下的干燥的硬脂酸粉末和干燥的棕榈酸粉末的 1 : 1 混合物，加入的量使得获得表 1 中指明的基于大理石重量的重量百分数，并且之后向所述混合器中立即加入 500ppm 的聚二甲基硅氧烷 (PDMS)。之后将所述混合器内容物加热 130℃ 并在 130℃ 在 500rpm 的搅拌速率下混合所述混合器内容物 10 分钟。

[0105] 之后用 TGA 分析如此获得的产物以确定全部挥发性物质。表 1 中示出结果。

[0106] 实施例 3- 对比例

[0107] 将来自意大利 Carrara 的旋风分级的 500g 大理石（该大理石使用二醇基干研磨助剂干磨过并且其特征为 d_{50} 为约 1.7 微米）加入到 MTI 混合器中并在 500rpm 下开始混合。之后，向所述混合器中加入室温下的干燥的硬脂酸钙粉末，加入的量使得获得表 1 中指明的基于大理石重量的重量百分数，并且之后将混合器内容物加热至 180℃。在 180℃ 在 500rpm 的搅拌速率下混合所述混合器内容物 10 分钟。

[0108] 之后用 TGA 分析如此获得的产物以确定全部挥发性物质。表 1 中示出结果。

[0109] 实施例 4- 对比例

[0110] 将来自意大利 Carrara 的旋风分级的 500g 大理石（该大理石使用二醇基干研磨助剂干磨过并且其特征为 d_{50} 为约 1.7 微米）加入到 MTI 混合器中并在 500rpm 下开始混合。单独地，在烧杯中在 130℃ 的温度下将干燥的硬脂酸粉末和干燥的棕榈酸粉末的 1 : 1 的混合物与也是粉末形式的硬脂酸钙手工混合在一起。一旦获得该酸与盐的外观上均匀熔融的混合物，允许该熔融的混合物冷却以形成粉末。之后，将如此获得的粉末加入到所述 MTI 混合器中的大理石中，加入的量使得获得表 1 中指明的基于大理石重量的重量百分数。将所述混合器内容物加热至 130℃，并且在 130℃ 在 500rpm 的搅拌速率下混合 10 分钟。

[0111] 之后用 TGA 分析如此获得的产物以确定全部挥发性物质。表 1 中示出结果。

[0112] 实施例 5- 发明实施例

[0113] 将来自意大利 Carrara 的旋风分级的 500g 大理石（该大理石使用二醇基干研磨助剂干磨过并且其特征为 d_{50} 为约 1.7 微米）加入到 MTI 混合器中并在 500rpm 下开始混合。之后，将粉末形式的硬脂酸钙加入到所述混合器中，加入的量使得获得表 1 中指明的基于大理石重量的重量百分数，将所述混合器内容物加热到 180℃ 并持续 10 分钟。之后持续混合所述混合器内容物同时允许其冷却至 130℃，此时向所述混合器中加入干燥的硬脂酸粉末和干燥的棕榈酸粉末的 1 : 1 混合物，加入的量使得获得表 1 中指明的基于大理石重量的重量百分数。维持所述温度并在 500rpm 的搅拌速率下持续混合所述混合器内容物额

外 10 分钟。

[0114] 之后用 TGA 分析如此获得的产物以确定全部挥发性物质。表 1 中示出结果。

[0115] 图 2 给出对于实施例 5 的处理过的矿物填料产物所获得的 TGA 曲线。

[0116] 测出在所述方法中引入的原始硬脂酸的转化比例为 25%。

[0117] 实施例 6- 发明实施例

[0118] 将来自意大利 Carrara 的旋风分级的 500g 大理石（该大理石使用二醇基干研磨助剂干磨过并且其特征为 d_{50} 为约 1.7 微米）加入到 MTI 混合器中并在 500rpm 下开始混合。之后，将粉末形式的硬脂酸钙加入到所述混合器中，加入的量使得获得表 1 中指明的基于大理石重量的重量百分数，将所述混合器内容物加热到 180°C 并持续 10 分钟。之后持续混合所述混合器内容物同时允许其冷却至 130°C，此时向所述混合器中加入干燥的硬脂酸粉末和干燥的棕榈酸粉末的 1 : 1 混合物，加入的量使得获得表 1 中指明的基于大理石重量的重量百分数，之后立即向所述混合器中加入 500ppm 的聚二甲基硅烷 (PDMS)。这样维持所述温度并在 500rpm 的搅拌速率下持续混合所述混合器内容物额外 10 分钟。

[0119] 之后用 TGA 分析如此获得的产物以确定全部挥发性物质。表 1 中示出结果。

[0120] 实施例 7- 发明实施例

[0121] 将来自意大利 Carrara 的旋风分级的 500g 大理石（该大理石使用二醇基干研磨助剂干磨过并且其特征为 d_{50} 为约 1.7 微米）加入到 MTI 混合器中并在 500rpm 下开始混合。之后，将粉末形式的硬脂酸钙加入到所述混合器中，加入的量使得获得表 1 中指明的基于大理石重量的重量百分数，将所述混合物组分加热到 180°C 并持续 10 分钟。之后持续混合所述混合器内容物同时允许其冷却至 130°C，此时向所述混合器中加入干燥的硬脂酸粉末和干燥的棕榈酸粉末的 1 : 1 混合物，加入的量使得获得表 1 中指明的基于大理石重量的重量百分数。这样维持所述温度并在 500rpm 的搅拌速率下持续混合所述混合器内容物额外的 10 分钟。

[0122] 之后用 TGA 分析如此获得的产物以确定全部挥发性物质。表 1 中示出结果。

[0123] 实施例 8- 发明实施例

[0124] 将来自意大利 Carrara 的旋风分级的 500g 大理石（该大理石使用二醇基干研磨助剂干磨过并且其特征为 d_{50} 为约 1.7 微米）加入到 MTI 混合器中并在 500rpm 下开始混合。之后，将粉末形式的硬脂酸钙加入到所述混合器中，加入的量使得获得表 1 中指明的基于大理石重量的重量百分数，将所述混合器内容物加热到 180°C 并持续 10 分钟。之后持续混合所述混合器内容物同时允许其冷却至 130°C，此时向所述混合器中加入干燥的硬脂酸粉末和干燥的棕榈酸粉末的 1 : 1 混合物，加入的量使得获得表 1 中指明的基于大理石重量的重量百分数。这样维持所述温度并在 500rpm 的搅拌速率下持续混合所述混合器内容物额外的 10 分钟。

[0125] 之后用 TGA 分析如此获得的产物以确定全部挥发性物质。表 1 中示出结果。

[0126] 实施例 9- 发明实施例

[0127] 将来自意大利 Carrara 的旋风分级的 500g 大理石（该大理石使用二醇基干研磨助剂干磨过并且其特征为 d_{50} 为约 1.7 微米）加入到 MTI 混合器中并在 500rpm 下开始混合。之后，将粉末形式的硬脂酸钙加入到所述混合器中，加入的量使得获得表 1 中指明的基于大理石重量的重量百分数，将所述混合物组分加热到 180°C 并持续 10 分钟。之后持续混

合所述混合器内容物同时允许其冷却至 130℃, 此时向所述混合器中加入干燥的硬脂酸粉末和干燥的棕榈酸粉末的 1 : 1 混合物, 加入的量使得获得表 1 中指明的基于大理石重量的重量百分数。这样维持所述温度并在 500rpm 的搅拌速率下持续混合所述混合器内容物额外的 10 分钟。

[0128] 之后用 TGA 分析如此获得的产物以确定全部挥发性物质。表 1 中示出结果。

[0129] 图 1 呈现了对于实施例 9 的处理过的矿物填料产物所获得的 TGA 曲线。

[0130] 表 1 中示出的结果清楚地表明了通过本发明的方法获得的产物的全部挥发性物质含量方面的优势。

[0131] 值得注意的是, 尽管实施例 3 提供了在全部挥发性物质方面的良好结果, 但只用硬脂酸钙处理导致很难加工包含实施例 3 的处理过的碳酸钙的塑料介质, 并且尤其是在挤出步骤在极高的粘度下。

[0132] 值得注意的, 在 Buss 共捏合机中制备由 50 重量%的实施例 3 的产物、45 重量%的直链低密度聚乙烯 (其特征为熔体流动指数 (MFI) 为 6, 根据在 190℃ 下使用 2.16kg 这种聚乙烯进行的测量)、5 重量%的低密度聚乙烯 (其特征为 MFI 为 3, 根据在 190℃ 下使用 2.16kg 这种聚乙烯进行的测量) 组成的混合物。之后使用 Collin Castfilm 实验线 (装配具有直径为 30mm 和模具长 250mm 的单螺杆挤出机) 将如此获得的混合物转变成膜。在模具的前面, 插入直径为 30mm 的有边的滤包 GKD (Gebr., 德国 Düren 的 Kufferath AG, 德国制品代码 12105170051), 其中该滤包由彼此相对放置的滤网制成, 每个滤网特征为规定的滤网网眼尺寸, 即 (按照加入的化合物所遇到的顺序) 630 微米、250 微米、120 微米、42 微米和 120 微米。该滤包前面达到的压力由 Dynisco DYN A4-1/2-6C-7.6 压力测定装置 (能够测定 0 ~ 600 巴压力) 进行记录, 记录挤出开始之后 3 分钟和挤出 20 分钟之后测定的压力升高, 分别给出 80+/-5 巴和 90+/-5 巴的值。将这些结果与用以上制备和加工的混合物获得的那些进行比较, 但是其中用实施例 7 的产物代替实施例 3 的产物, 这给出挤出开始之后 3 分钟的 65+/-5 巴和挤出 20 分钟之后 10+/-5 巴的压力升高。这些结果清楚地表明, 当加工根据本发明获得的产物时, 面临大得多的可使用的压力。

[0133] 鉴于表 1 的全部挥发性物质的结果和实施例 1 的转化比例, 这表明使用的硬脂酸的绝大部分酸基团转化为非酸物种, 并且理论化为这种转化的硬脂酸通过与碳酸钙反应生成盐, 从而形成包含硬脂酸和硬脂酸钙的体系, 申请人认为, 这表明按特殊的顺序将此类酸和此类酸盐分别添加到矿物填料中以获得具有特别低的全部挥发性物质的物料, 像实施例 5 中一样, 所有这些更令人吃惊。

[0134] 所有比表面积测定通过 BET 法进行, 其中所述 BET 法根据 ISO9277 使用氮气, 随后通过在 250℃ 下加热来调节样品 30 分钟来进行。

[0135] 实施例 10- 发明实施例

[0136] 将来自意大利 Carrara 的旋风分级的 500g 大理石 (该大理石使用二醇基干研磨助剂干磨过并且其特征为 d_{50} 为约 1.7 微米并且 BET 比表面积在 3.8 和 4.0 m^2/g 之间) 加入到 MTI 混合器中并在 500rpm 下开始混合。之后, 将粉末形式的月桂酸镁加入到所述混合器中, 加入的量使得获得表 1 中指明的基于大理石重量的重量百分数, 将所述混合器内容物加热到 180℃ 并持续 10 分钟。之后持续混合所述混合器内容物同时允许其冷却至 130℃, 此时向所述混合器中加入干燥的硬脂酸粉末, 加入的量使得获得表 1 中指明的基于大理石

重量的重量百分数。这样维持所述温度并在 500rpm 的搅拌速率下持续搅拌所述混合器内容物额外的 10 分钟。

[0137] 之后用 TGA 分析如此获得的产物以确定全部挥发性物质。表 1 中示出结果。

[0138] 实施例 11- 发明实施例

[0139] 将来自意大利 Carrara 的旋风分级的 500g 大理石（该大理石使用二醇基干研磨助剂干磨过并且其特征为 d_{50} 为约 1.7 微米并且 BET 比表面积在 3.8 和 4.0 m^2/g 之间）加入到 MTI 混合器中并在 500rpm 下开始混合。之后，将粉末形式的月桂酸镁加入到所述混合器中，加入的量使得获得表 1 中指明的基于大理石重量的重量百分数，将所述混合物内容物加热到 180°C 并持续 10 分钟。之后持续混合所述混合物组分同时允许其冷却至 130°C，向所述混合器中加入干燥的硬脂酸粉末，加入的量使得获得表 1 中指明的基于大理石重量的重量百分数。这样 维持所述温度并在 500rpm 的搅拌速率下持续搅拌所述混合器内容物额外的 10 分钟。

[0140] 之后用 TGA 分析如此获得的产物以确定全部挥发性物质。表 1 中示出结果。

[0141]

表 1

测试	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
	对比	对比	对比	对比	发明	发明	发明	发明	发明	发明	发明
1: 1 的硬脂酸: 棕榈酸	1.2wt%	1.2wt%		0.4wt%	0.4wt%	0.4wt%	0.4wt%	0.4wt%	0.4wt%		
纯硬脂酸										0.24wt%	0.36wt%
硬脂酸钙			1.2wt%	0.8wt%	0.8wt%	0.8wt%	0.6wt%	1.0wt%	1.2wt%		
月桂酸镁										0.96wt%	0.84wt%
PDMS		500ppm				500ppm					
分离出的处理剂 的盐组分在180℃ 下的粘度 (mPas)	-	-	>1600100	>1600100	>1600100	>1600100	>1600100	>1600100	>1600100	>1600100	>1600100
等价的酸/盐混合 物在180℃下的粘 度 (mPas)	-	-	-	<100	<100	<100	<100	<100	<100	50000	9000
酸和盐的总量(基 于CaCO ₃ 重量的重 量百分数)	1.2wt%	1.2wt%	1.2wt%	1.2wt%	1.2wt%	1.2wt%	1.0wt%	1.4wt%	1.6wt%	1.2wt%	1.2wt%
在25和300℃之 间散发出的全部 挥发性物质 (+/-0.01%)	0.45 量%	0.42 量%	0.16 量%	0.26 量%	0.16 量%	0.19 量%	0.19 量%	0.19 量%	0.22 量%	0.08 量%	0.09 量%

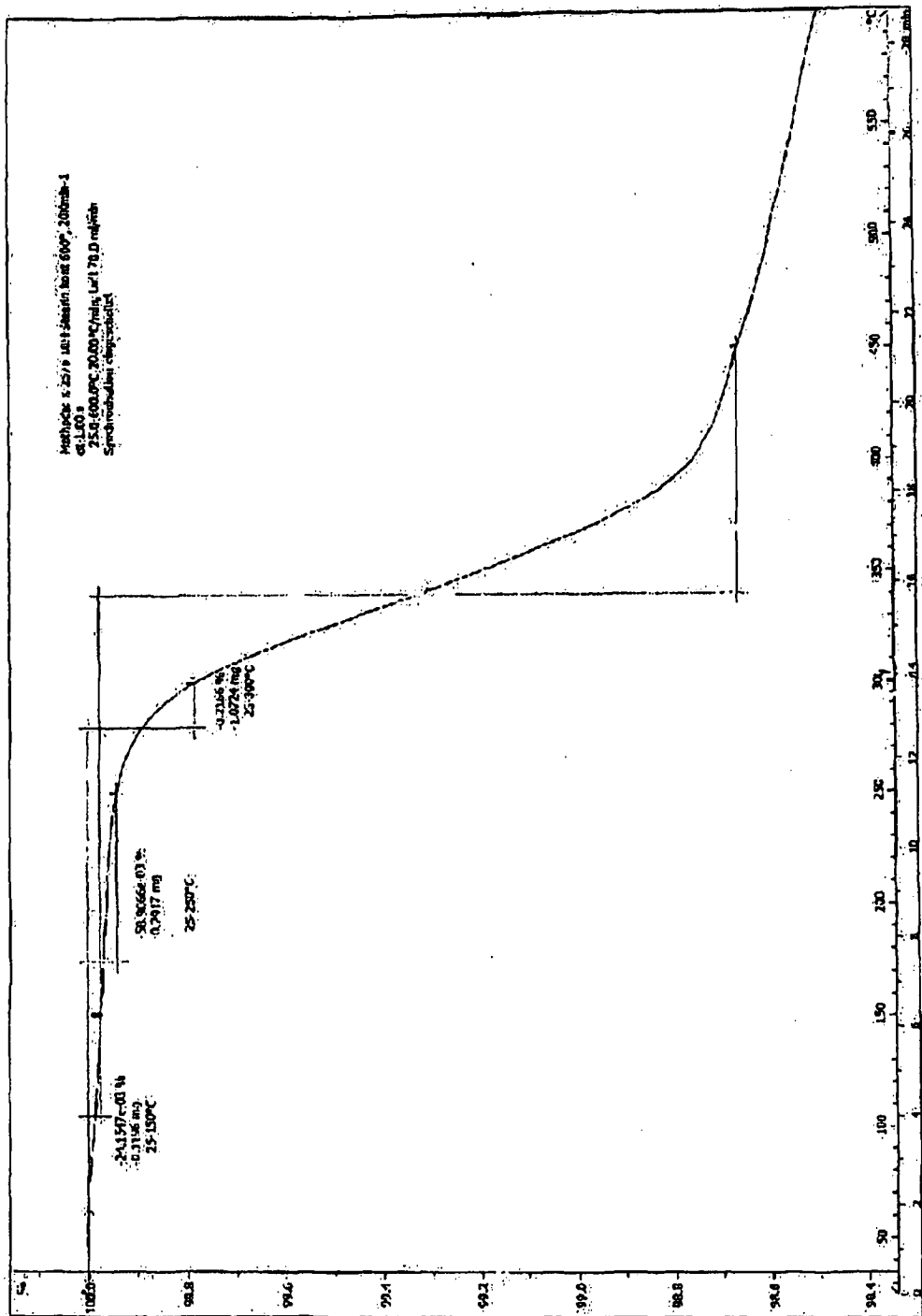


图 1

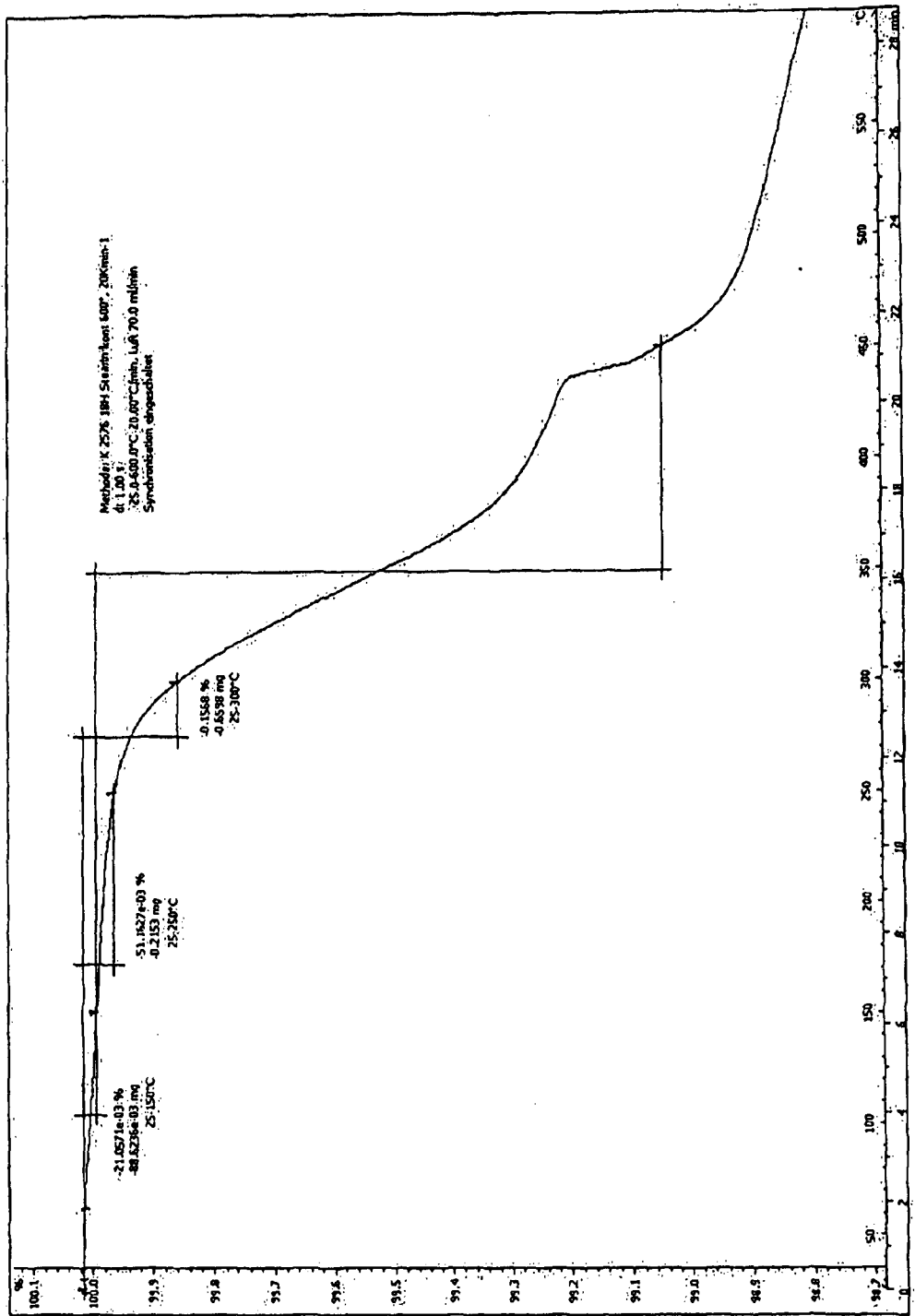


图 2